

# BEST AVAILABLE COPY

98

6/6 - (C) FILE CAPLUS

STN CA Caesar accession number : 1196

AN - 2000:405897 CAPLUS

DN - 133:31355

TI - Vinyl compound-grafted polyolefins with balanced surface hardness and damping and adhesion property

IN - Mori, Akiji; Ota, Seiji; Todo, Akira; Ougizawa, Masaaki; Sugimoto, Ryuichi

PA - Mitsui Petrochemical Industries, Co., Ltd., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 14 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP2000169528	A2	20000620	JP 1998-353483	19981211

PRAI- JP 1998-353483 19981211

OS - MARPAT 133:31355

AB - The polyolefins, useful for hollow moldings, films, sheets, etc., are manufd. by continuous graft polymn. of vinyl compds. onto polyolefins, which are manufd. using metallocene catalyst and show intrinsic viscosity (at 135.degree., in decalin) 0.01-10 dL/g and Mw/Mn .ltoreq.7, by bulk or bulk suspension or soln. polymn. in plug flow reactor. Thus, 13.5 parts styrene and 4.5 parts acrylonitrile were successively grafted onto 9.5 parts 53/47 ethylene-butene random copolymer (intrinsic viscosity 3 dL/g, Mw/Mn 2.1) to give a copolymer showing JIS A hardness 12.2, adhesion strength to Al 2200 g/15 mm, loss factor 0.43, and haze 13%.

IT - 274259-85-7P

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(vinyl compd.-grafted polyolefins with balanced surface hardness and damping and adhesion property)

RN - 274259-85-7 CAPLUS

CN - 2-Propenoic acid, polymer with ethene, ethenylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene and 1-propene, graft (9CI) (CA INDEX NAME)

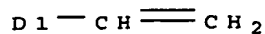
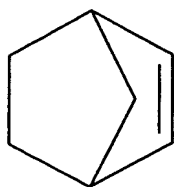
CM 1

CRN 40356-67-0

CMF C9 H12

CCI IDS

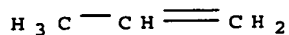
BEST AVAILABLE COPY



CM 2

CRN 115-07-1

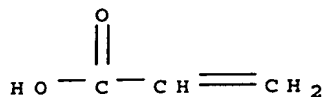
CMF C3 H6



CM 3

CRN 79-10-7

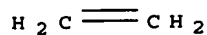
CMF C3 H4 O2



CM 4

CRN 74-85-1

CMF C2 H4



AN 2000:405897 CAPLUS

DN 133:31355

TI Vinyl compound-grafted polyolefins with balanced surface hardness and damping and adhesion property

IN Mori, Akiji; Ota, Seiji; Todo, Akira; Ougizawa, Masaaki; Sugimoto, Ryuichi

PA Mitsui Petrochemical Industries, Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 14 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.

KIND

DATE

APPLICATION NO.

DATE

# BEST AVAILABLE COPY

PI JP 2000169528

A2

20000620

JP 1998-353483

199812

11

PRAI JP 1998-353483

19981211

OS MARPAT 133:31355

? \_

# BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169528

(P2000-169528A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 255/00		C 0 8 F 255/00	4 J 0 1 1
2/01		2/00	H 4 J 0 2 6
2/00			A 4 J 0 2 8
2/02		2/02	
2/06		2/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-353483

(22) 出願日 平成10年12月11日 (1998. 12. 11)

(71) 出願人 000003887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 森 亮 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 太 田 誠 治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル化合物変性オレフィン重合体

(57) 【要約】

【解決手段】本発明のビニル化合物変性オレフィン重合体は、プラグフロー型反応槽において、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gの範囲にあり、かつ、GPCにより測定した分子量分布 $(M_w/M_n)$ が7以下であるオレフィン重合体(A)に、ビニル単量体(B)を、塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法のいずれかの重合法を用いて連続的にグラフト重合して得られたことを特徴とする。前記ビニル単量体(B)としては、スチレンまたはその誘導体、アクリロニトリルまたはその誘導体、および(メタ)アクリル酸またはその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種のビニル化合物が好ましい。

【効果】上記ビニル化合物変性オレフィン重合体は、表面硬度と、制振性および接着性とのバランスに優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】プラグフロー型反応槽において、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~1.0 dl/gの範囲にあり、かつ、GPCによる分子量分布 $(M_w/M_n)$ が7以下であるオレフィン重合体

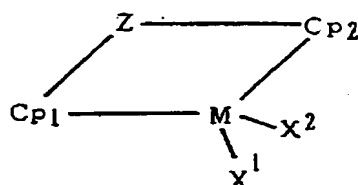
(A)に、ビニル単量体(B)を、塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法のいずれかの重合法を用いて連続的にグラフト重合して得られることを特徴とするビニル化合物変性オレフィン重合体。

【請求項2】前記ビニル単量体(B)をプラグフロー型反応槽に分割添加することを特徴とする請求項1に記載のビニル化合物変性オレフィン重合体。

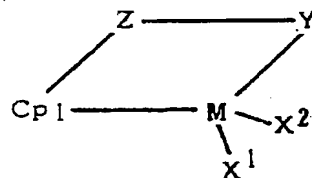
【請求項3】前記オレフィン重合体(A)にビニル単量体(B)をグラフト重合させる際に、ラジカル開始剤を用いることを特徴とする請求項1または2に記載のビニル化合物変性オレフィン重合体。

【請求項4】前記ビニル単量体(B)が、スチレンまたはその誘導体、アクリロニトリルまたはその誘導体、および(メタ)アクリル酸またはその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種のビニル化合物であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のビニル化合物変性オレフィン重合体。

【請求項5】前記オレフィン重合体(A)が、エチレン



... (I)



... (II)

【式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、特定の製造法により得られるビニル化合物変性オレフィン重合体に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】ポリオレフィン、低コストで、優れた加工性、耐薬品性、機械的性質などを有しているため、射出成形品、中空成形品、フィルム、シートなど

と、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンおよびポリエチレンの中から選ばれた1種以上の成分とからなるエチレン系共重合体であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のビニル化合物変性オレフィン重合体。

【請求項6】前記オレフィン重合体(A)が、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンおよびノルボルネン骨格を有するポリエチレンの中の選ばれた少なくとも1種とからなるエチレン系共重合体であることを特徴とする請求項5に記載のビニル化合物変性オレフィン重合体。

【請求項7】前記エチレン系共重合体のエチレン含量が35~97モル%であることを特徴とする請求項5または6に記載のビニル化合物変性オレフィン重合体。

【請求項8】前記オレフィン重合体(A)が、下式(I)または(II)で表わされる遷移金属錯体(a)と、イオン化イオン性化合物(b)、有機アルミニウム化合物(c)およびアルモキサン(d)の中から選択される1種以上の化合物とからなるメタロセン系触媒を用いて調製された共重合体であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のビニル化合物変性オレフィン重合体；

【化1】

に加工され、各種用途に用いられている。しかしながら、用途によっては、ポリオレフィン、剛性、表面硬度、耐衝撃性、接着性、制振性、耐油性などの物性バランスが充分とは云えない場合がある。

【0003】このようなポリオレフィンからなる成形体の剛性、表面硬度、耐衝撃性、制振性、接着性、耐油性などの物性バランスを向上させる方法としては、ポリオレフィンに、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などの改質材やタルクなどの無機充填剤をブレンドして組成物とする方法が知られている。しかしながら、従来の改質材や無機充填剤では、用途によっては、剛性および表面硬度と、耐衝撃性、制振性、接着性および耐油性とのバランスが良くない場合がある。

【0004】また、一般的にポリオレフィンに他のビニルモノマーをグラフトさせる場合、ビニル単量体と、重合開始剤と、ポリオレフィンとを熔融混練してグラフト重合する方法が知られているが、ポリオレフィンが分解、架橋等を受けやすいこと、グラフト重合時の効率が悪いなど、グラフト重合の制御が困難な場合がある。

【0005】このグラフト変性物の生産性の面を考慮すると、非連続よりも連続的に製造する方が好ましいと考えられるが、単純な完全混合槽1段での連続重合では、重合溶液のショートパスつまり、期待する滞留時間よりも著しく短い滞留時間で出口から出てしまう部分があることが避けられず、すなわち混合槽の出口から出てくるポリマー溶液はグラフトされたものとグラフトされないものとの混合物になる。当然ながらグラフトされないポリオレフィン、そのものの性能しか発揮することはできないため、充分な性能を発揮させることができない。

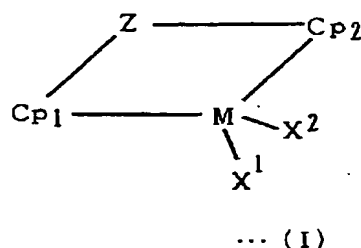
【0006】そこで、本発明者らは、ビニル単量体のオレフィン重合体へのグラフト重合を行なうに当たり、特定の反応様式を用いて、塊状重合法、塊状懸濁法および溶液法のいずれかの重合法により、ビニル単量体をオレフィン重合体に連続的にグラフト反応させることにより、良好な改質性能等を有するビニル化合物変性オレフィン重合体を生産性よく製造でき、かつ、グラフト重合を容易に制御することが可能であること、およびこのようなグラフト重合法により得られるビニル化合物変性オレフィン重合体は、表面硬度と、制振性および接着性とのバランスに優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、表面硬度と、制振性および接着性とのバランスに優れたビニル化合物変性オレフィン重合体を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るビニル化合物変性オレフィン重合体は、プラグフロー型反応槽において、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~1.0dl/gの範囲にあり、かつ、GPCによる分子量分



【0014】[式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。]

【0015】

布(Mw/Mn)が7以下であるオレフィン重合体(A)に、ビニル単量体(B)を、塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法のいずれかの重合法を用いて連続的にグラフト重合して得られることを特徴としている。

【0009】本発明においては、前記ビニル単量体(B)は、プラグフロー型反応槽に一括添加するより分割して添加する方が好ましい。また、前記オレフィン重合体(A)にビニル単量体(B)をグラフト重合させる際に、ラジカル開始剤を用いることが好ましい。

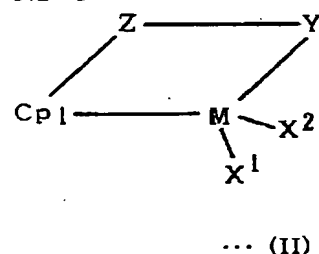
【0010】前記ビニル単量体(B)としては、スチレンまたはその誘導体、アクリロニトリルまたはその誘導体、および(メタ)アクリル酸またはその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種のビニル化合物であることが好ましい。

【0011】前記オレフィン重合体(A)としては、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンおよびポリエンの中から選ばれた1種以上の成分とからなるエチレン系共重合体が好ましい。中でも、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンおよびノルボルネン骨格を有するポリエンの中から選ばれた少なくとも1種とからなるエチレン系共重合体がより好ましい。

【0012】前記エチレン系共重合体のエチレン含量は35~97モル%であることが好ましい。また、前記オレフィン重合体(A)としては、下式(I)または(I')で表わされる遷移金属錯体(a)と、イオン化イオン性化合物(b)、有機アルミニウム化合物(c)およびアルモキサン(d)の中から選択される1種以上の化合物とからなるメタロセン系触媒を用いて調製された共重合体が好ましい。

【0013】

【化2】



【発明の具体的説明】以下、本発明に係るビニル化合物変性オレフィン重合体について具体的に説明する。

オレフィン重合体(A)

本発明で用いられるオレフィン重合体(A)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~1.0dl/g、好ましくは0.05~1.0dl/gの範囲にあることが望ましい。

【0016】また、オレフィン重合体(A)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ、示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度(Tg)が、通常

20℃以下、好ましくは0℃以下、特に好ましくは-20℃以下であることが望ましい。

【0017】さらに、オレフィン重合体(A)は、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn、ポリスチレン換算、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)は、7以下、好ましくは4.0以下であることが望ましい。

【0018】本発明で用いられるオレフィン重合体(A)は、エチレン、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ジエン、共役ジエン等のポリエンの中から選ばれた2種以上の成分から誘導される構成単位が、ランダムに配列して結合していることが望ましい。

【0019】上記のような炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく用いられる。

【0020】また、ポリエンとしては、具体的には、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン等の非共役ジエン；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンなどが挙げられる。中でも、ノルボルネン

骨格を有するポリエンが好ましい。

【0021】上記のようなポリエンを用いたオレフィン重合体(A)のヨウ素価は、通常80以下、好ましくは5~60である。本発明で用いられるオレフィン重合体(A)としては、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンおよびジエン等のポリエンの中から選ばれた1種以上の成分とからなるエチレン系共重合体が好ましく、特にエチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体が好ましい。このようなエチレン系共重合体のエチレン含量は、35~97モル%、好ましくは35~90モル%、さらに好ましくは35~75モル%である。

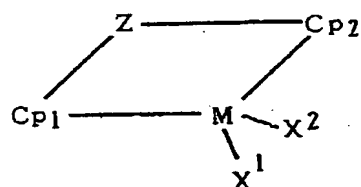
【0022】上記のようなオレフィン重合体は(A)、本発明の目的物であるビニル化合物変性オレフィン重合体100重量%中に、好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは50~95重量%、特に好ましくは60~90重量%の割合で含有している。

〔オレフィン重合体(A)の製造〕本発明で望ましく用いられるオレフィン重合体(A)は、エチレン、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンおよびポリエンの中から選ばれた2種以上の成分を、下記に示すメタロセン系触媒の存在下に共重合させることにより得られる。

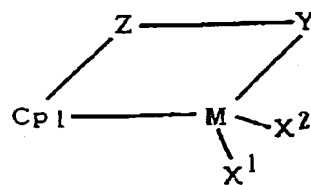
【0023】このようなメタロセン系触媒としては、下記式(I)、(II)で表わされる遷移金属錯体(a)：

【0024】

【化3】



... (I)



... (II)

【0025】〔式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。〕と、下記成分(b)、(c)および(d)の中から選択される1種以上の化合物と、からなる少なくとも1つの触媒系が用いられる。

(b)：成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物(イオン化イオン性化合物とも言う。)

(c)：有機アルミニウム化合物

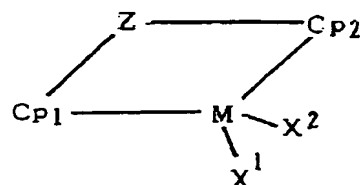
(d)：アルモキサン。

【0026】まず本発明で用いられる下記式(I)で表わされる遷移金属錯体(a)について説明する。

<遷移金属錯体(a)>

【0027】

【化4】



... (I)

【0028】式(I)中、Mは、Ti、Zr、Hf、R

n, Nd, SmまたはRuであり、好ましくはTi、ZrまたはHfであり、Cp1 およびCp2 は、Mと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。

【0029】式(I)中、結合基Zは、特にC、O、B、S、Ge、Si、Snから選ばれる1個の原子であることが好ましく、この原子はアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよく、Zの置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。これらのうちでは、Zは、O、SiおよびCから選択されることが好ましい。

【0030】Cp1、Cp2 は、遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0031】X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体的には、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(−SO<sub>3</sub> Ra、ただし、Raはアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子、水素原子などが挙げられる。

【0032】以下に、Mがジルコニウムであり、かつ、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個含むメタロセン化合物を例示する。シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-( $\alpha$ -

ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-( $\beta$ -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドなど。

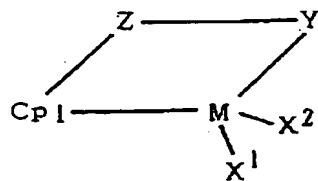
【0033】また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を例示することもできる。上記のようなメタロセン化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0034】また、上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。このような粒子状担体としては、具体的には、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、CaO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、BaO、ThOなどの無機担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0035】本発明では、上記式(I)で示される繊維金属化合物(メタロセン化合物)だけでなく、下記式(II)で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。

【0036】

【化5】



... (II)

【0037】式(II)中、Mは、周期率表第4族またはランタニド系列の遷移金属であり、具体的には、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、Sm、Ruであって、好ましくはTi、Zr、Hfであり、Cp1 は、Mと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、炭素、酸素、イ



オウ、ホウ素または周期率表第14族の元素（たとえばケイ素、ゲルマニウムまたはスズ）であり、好ましくは炭素、酸素、ケイ素のいずれかであり、Zは置換基を有していてもよく、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

【0038】さらに詳説すると、Cp1は、遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基あるいはそれらの誘導体基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0039】また、Zは、C、O、B、S、Ge、Si、Snから選ばれる原子であり、Zは、アルキル基、アルコキシ基などの置換基があってもよく、Zの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0040】 $X^1$  および  $X^2$  は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、互いに同一でも異なってもよく、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0041】このような式(II)で示される化合物としては、具体的に、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、((t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、(ジメチル(フェニルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジメチル、(ジメチル(4-メチルフェニルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(テトラメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)ジシリレン)チタンジクロリドなどが挙げられる。

【0042】本発明においては、オレフィン重合用触媒として、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられる。次に、メタロセン系触媒を形成する

(b)：成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物(すなわちイオン化イオン性化合物)、

(c)：有機アルミニウム化合物、および

(d)：アルモキサン(アルミニウムオキシ化合物)について説明する。

<(b)イオン化イオン性化合物>(b)イオン化イオン性化合物は、(a)遷移金属錯体成分中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、こ

のような(b)イオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0043】ルイス酸としては、 $BR_3$ （式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。）で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0044】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げる事ができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリアロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることもできる。

【0045】ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(II)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0046】カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0047】上記のような(b)イオン化イオン性化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。前記(d)有機アルミニウムオキシ化合物または(b)イオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0048】また触媒を形成するに際しては、(d)有機アルミニウムオキシ化合物および/または(b)イオン化イオン性化合物とともに以下のような(c)有機ア

ルミニウム化合物を用いてもよい。

<(c) 有機アルミニウム化合物> (c) 有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式で表わされる有機アルミニウム化合物が挙げられる。

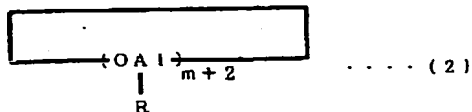
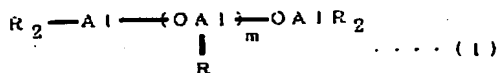
【0049】 $(R^1)_m Al(O(R^2))_n H_p X_q$   
(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である。)

<(d) 有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)> (d) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0050】従来公知のアルミノキサン(アルモキサン)は、具体的には、下記一般式で表わされる。

【0051】

【化6】



【0052】式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。 $m$ は2以上の整数であり、好ましくは5~40の整数である。

【0053】ここで、アルミノキサンは式 $(OA1(R^1))$ で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式 $(OA1(R^2))$ で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は、Rと同様の炭化水素基であり、 $R^1$  および  $R^2$  は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0054】なお、(d) 有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。本発明では、上記オレフィン重合体(A)製造用の触媒(オレフィン系触媒)としては、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられるが、場合によっては上記メタロセン系触媒以外の、従来より公知の(1) 固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、(2) 可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いることもできる。

【0055】本発明では、通常、上記のようなメタロセン系触媒の存在下に、プロピレン、エチレンなどを通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレンを溶媒として用いてもよい。この共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行なうことができる。

【0056】メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内の(a) 遷移金属錯体(メタロセン化合物)の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常0.00005~1ミリモル、好ましくは0.0001~0.5ミリモルの量で用いられる。

【0057】(d) 有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)は、(a) メタロセン化合物中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(Al)のモル比(Al/M)で、1~10000、好ましくは10~5000となるような量で用いられる。

【0058】(b) イオン化イオン性化合物は、(a) メタロセン化合物に対する(b) イオン化イオン性化合物のモル比((b)/(a))で、0.5~20、好ましくは1~10となるような量で用いられる。

【0059】また、(c) 有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積1リットル当たり、通常約0~5ミリモル、好ましくは約0~2ミリモルとなるような量で用いられる。

【0060】共重合反応は、通常、温度が-20~150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは0~100℃の範囲で、圧力が0を超えて~80 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0を超えて~50 kg/cm<sup>2</sup>の範囲の条件下に行なわれる。

【0061】また、反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~1.5時間である。

【0062】上記エチレン、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン由来の成分の共重合用モノマーは、上述のようなオレフィン重合体(A)が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお、共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0063】上記のようにしてエチレン、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン由来の成分の共重合用モノマーを共重合させると、オレフィン重合体(A)は、通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、オレフィン重合体(A)が得られる。

【0064】上記のようにして得られるオレフィン重合体(A)は、上述したように、エチレン、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン、ノルボルネン骨格を有するポリエンおよびノルボルネン骨格を有しないポリエンの中から選ばれた2種以上の成分から得られる共重合体である。

ビニル単量体(B)

本発明で用いられるビニル単量体(B)としては、具体的には、スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、 $t$ -ブチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ジビニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリロニトリル； $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のアクリロニトリル誘導体；(メタ)アクリル酸；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体； $n$ -フェニルマレイミド、 $n$ -メチルフェニルマレイミド、 $n$ -シクロヘキシルマレイミド、 $n$ -エチルマレイミド等のマレイミド系単量体；マレイン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸の誘導体などが挙げられる。これらの化合物は、グラフトモノマーとして1種単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0065】上記スチレンまたはその誘導体の中では、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレンが好ましく、特にスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。また、スチレンまたはその誘導体以外のビニル単量体の中では、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、 $n$ -フェニルマレイミド、アクリル酸、無水マレイン酸が好ましく、特にアクリロニトリル、メチルメタクリレート、 $n$ -フェニルマレイミドが好ましい。

【0066】ビニル化合物変性オレフィン重合体のグラフト量は、ビニル単量体(B)換算で、グラフト変性前のオレフィン重合体(A)100重量%に対して、通常5~50重量%、好ましくは10~40重量%である。  
プラグフロー型反応槽

本発明に係るビニル化合物変性オレフィン重合体の製造方法では、プラグフロー型反応槽が用いられるが、本発明におけるプラグフロー型反応槽は、単なる完全混合槽よりもプラグフロー(ある時刻に着目している領域に同時に流入した流体部分が、他の液体部分と混合することなく、その後も一体となって運動を続ける流動状態(「化学工学辞典」化学工学協会編、丸善(株)発行)に近い流動状態を発現することができる反応槽を意味するものであり、反応槽の形式、形状を限定するものではない。

【0067】たとえば完全混合槽であれば、複数の、好ましくは3基以上の完全混合槽を直列に連結した反応槽、また完全混合槽よりもプラグフローに近い管型反応槽や塔型反応槽を意味し、特に仕切り板で複数の部分に分離された管型反応槽や塔型反応槽を1~3基、好ましくは1~2基用いることが望ましい。

【0068】上記管型反応槽、塔型反応槽としては、従来公知の管型反応槽、塔型反応槽を用いることができ、塔型反応槽としては、たとえば「新ポリマー製造プロセス」(工業調査会、佐伯康治/尾見信三著)185頁の図7.5に記載されている塔式反応槽などが挙げられ

る。この塔型反応槽は、原料の投入口と生成重合体の出口を有し、この原料投入口と生成重合体の出口との間に用いられる反応槽について、以下の液テストの結果からプラグフロー性が試験される。

【0069】すなわち、原料の投入口より、粘度10ボイズの液をF(リットル/時)の速度で反応槽に供給し、出口よりF(リットル/時)の速度で液を取り出し、そのときの反応槽の容積をV(リットル)とし、 $F=V$ として連続的に定常状態で液を流しておき、時刻 $t_0$ において突然、濃度 $C_0$ (%)の赤色に着色した粘度10ボイズの液に切り替えたとき、時刻 $t_1$ ( $t_1$ は $t_0$ より2時間経過した時間)で出口の濃度 $C_1$ (%)が $(C_1/C_0) > 0.9$ となる重合装置が、本発明では好ましく用いられる。本明細書では、このような条件を満たす重合を「プラグフロー系重合」と定義し、またこの重合に用いる反応槽を「プラグフロー型反応槽」と定義する。なお、プラグフロー型反応槽は、単数の反応槽であってもよいし、また複数の反応槽からなっているもよい。

【0070】本発明においては、プラグフロー型反応槽内に投入されたオレフィン重合体(A)に、ビニル単量体(B)の全量を一括添加または分割して添加することができるが、分割添加の方が、得られるビニル化合物変性オレフィン重合体の品質が優れている等の点で好ましい。

【0071】プラグフロー型反応槽内のオレフィン重合体(A)にビニル単量体(B)を分割添加する方法は、特に限定されるものではないが、プラグフロー型反応槽の原料の主投入口から出口までの間に1カ所以上、好ましくは複数の単量体フィード口を設けて連続、もしくは間欠的にビニル単量体をフィードすることが望ましい。一つのフィード口において、間欠的にビニル単量体を反応槽内にフィードすることは、本発明でいう分割添加に含まれない。本発明でいう分割添加とは、2カ所以上の異なるフィード口からビニル単量体(B)を投入することを云う。プラグフロー型反応槽の原料の主投入口から出口までに単量体フィード口が1カ所の場合は、ビニル単量体(B)の一部は、必ず原料の主投入口からフィードされる。また、2カ所以上の異なるフィード口とは、原料の主投入口から同じ距離でもよく、たとえば塔型反応槽を用いる場合には、反応槽胴体の同一円周上の異なった点に2つのフィード口を設けて、これらのフィード口からビニル単量体(B)を反応槽内にフィードする場合も、本発明で云う分割添加に含まれる。

【0072】このようなビニル単量体(B)の分割添加では、プラグフロー型反応槽の主投入口からフィードされるビニル単量体と、主投入口から出口までの間にフィードされるビニル単量体とは、同じ化合物であってもよいし、異なる化合物であってもよい。さらには、主投入口から出口までの間で複数箇所からビニル単量体をフィ

ードする場合、各箇所からフィードされるビニル単量体は、同じ化合物であってもよいし、異なる化合物であってもよい。

【0073】また、プラグフロー型反応槽の主投入口からフィードされるビニル単量体と、主投入口から出口までの間にフィードされるビニル単量体との比率、および主投入口から出口までの間で複数箇所からビニル単量体をフィードする場合、各箇所からフィードされるビニル単量体の比率は、特に限定されるものではなく、ビニル単量体の全量をプラグフロー型反応槽の主投入口からフィードしてもよいし、ビニル単量体の全量をプラグフロー型反応槽の主投入口から出口までの間にフィードしてもよいし、適度に分割してフィードしてもよい。

#### 重合法

本発明における塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法は、重合反応工程に原料のオレフィン重合体

(A) およびビニル単量体 (B) を供給し、グラフト重合反応を行なわせ、生成重合体を重合反応工程より取り出し、重合体の製品を得る重合法であって、通常溶剤を30%以上用いる場合を「溶液重合法」と呼び、30%未満(0%を含む)の量で用いる場合を「塊状重合法」と呼び、30%未満の量で用い、懸濁状態である場合を「塊状懸濁重合法」と呼ぶ。

【0074】本発明においては、不活性有機溶剤を用いることもでき、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン、イソプロピルベンゼン、メチルエチルケトンなどが用いられ、これらの中でも、トルエン、エチルベンゼン、キシレンが好ましく用いられる。

【0075】これらの有機溶剤は、オレフィン重合体(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常400重量部以下、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは100重量部以下の割合で用いられる。

【0076】本発明においては、上記のような重合法を採用して、ビニル単量体(B)をオレフィン重合体(A)にグラフト重合させるに際し、ラジカル開始剤を用いることが好ましい。

【0077】このようなラジカル開始剤(重合開始剤)としては、特に限定するものではないが、たとえばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシオクトエート、クミルパーオキシオクトエート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物の使用が好ましい。中でも、特にベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシオクトエート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好まし

く用いられる。

【0078】これらのラジカル開始剤は、オレフィン重合体(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常0.001~5.0重量部、好ましくは0.001~3.5重量部、さらに好ましくは0.001~2.0重量部の割合で用いられる。

【0079】また、本発明においては、目的物のビニル化合物変性オレフィン重合体の分子量調節のため、上記不活性有機溶剤のほかに、種々の連鎖移動剤を用いることができる。たとえば $\alpha$ -メチルスチレンジイマー、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなど公知の連鎖移動剤が用いられる。

【0080】これらの連鎖移動剤は、オレフィン重合体(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常0.001~5.0重量部、好ましくは0.001~3.5重量部、さらに好ましくは0.01~2.0重量部の割合で用いられる。

【0081】本発明においては、重合温度は、ラジカル開始剤の使用の有無にもよるが、一般的には、好ましくは50~180℃、より好ましくは60~150℃であり、滞留時間は、好ましくは0.2~6時間、より好ましくは0.5~4時間である。

【0082】本発明においては、重合によって得られたポリマー溶液を減圧乾燥することによりビニル化合物変性オレフィン重合体と、未反応のビニル単量体(B)や不活性有機溶剤などを回分的に分離してもよいし、また、得られたビニル化合物変性オレフィン重合体と、未反応のビニル単量体(B)や不活性有機溶剤などを連続的に分離する工程を経て、ビニル化合物変性オレフィン重合体を連続的に製造してもよい。

【0083】上記のようにして得られる、本発明に係るビニル化合物変性オレフィン重合体は、他の熱可塑性樹脂の改質剤として用いることができる。なお本発明においては、上記のようにして得られるビニル化合物変性オレフィン重合体を用いるに当たり、必要に応じて少量生成するビニル化合物重合体を溶媒分別などの方法で除去して用いても良いし、除去せずに用いても良い。

【0084】このようにして得られたビニル化合物変性オレフィン重合体は、表面硬度と、制振性および接着性とのバランスに優れるのみならず、透明性にも優れている。このような他の熱可塑性樹脂としては、たとえばポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタール等の結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド等の非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。

【0085】上記ポリオレフィンとしては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペンテン、ポリメチルブテン等のオレフィン

単独重合体；プロピレン・エチレンランダム共重合体等のオレフィン共重合体などを挙げることができる。中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテンが好ましい。

【0086】上記ポリエステルとしては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族系ポリエステル；ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどを挙げることができる。中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0087】上記ポリアミドとしては、具体的には、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができる。中でも、ナイロン-6が特に好ましい。

【0088】上記ポリアセタールとしては、具体的には、ポリホルムアルデヒド（ポリオキシメチレン）、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができる。中でも、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0089】上記ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

【0090】上記ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20~35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20~30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40~60モル%の量で含有するABSが好ましく用いられる。

【0091】上記ポリカーボネートとしては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタンなどから得られるポリマーを挙げることができる。中でも、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンから得られるポリカーボネートが特に好ましい。

【0092】上記ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド）を用いることが好ましい。これらの熱可塑性樹脂のなかでは、ポリオレフィンが好ましく、ポリプロピレンまたはポリエチレンを主体とした重合体がより好ましく、特にメルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 230°C、2.16kg荷重）が、好ましくは0.1~200g/10分、さらに好ましくは0.1~100g/10分であるプロピレン系またはエチレン系（共）重合体が好ましい。

【0093】上記のような他の熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせ用いてもよい。さらに、熱可塑性樹脂として、上記の熱可塑性樹脂

とともに、上記以外の熱可塑性樹脂を用いてもよい。

【0094】本発明に係るビニル化合物変性オレフィン重合体、あるいは上記のような熱可塑性組成物には、必要に応じて耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができるし、また、本発明の目的から逸脱しない限りにおいて他の合成樹脂を少量ブレンドすることができる。

【0095】上記のような熱可塑性樹脂組成物は、従来公知の任意の方法を採用して調製することができ、たとえば、ビニル化合物変性オレフィン重合体、上記熱可塑性樹脂および必要に応じて上記耐候安定剤等の添加剤を押出機、ニーダー等を用いて溶融混練することにより得られる。

【0096】

【発明の効果】本発明に係るビニル化合物変性オレフィン重合体は、表面硬度と、耐衝撃性、制振性および接着性とのバランスに優れている。

【0097】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0098】なお、実施例、比較例におけるアイゾット衝撃強度（IZ）、ロックウェル硬度（HR）、アルミニウムとの接着性、制振性、ヘイズおよびJIS A 硬度の試験は、下記の方法に従って行なった。

（1）アイゾット衝撃強度（IZ）

アイゾット衝撃強度（IZ）は、ASTM D 256に準拠して、厚さ1/4インチの試験片（後ノッチ）を用いて、23°Cで測定した。

（2）ロックウェル硬度（HR）

ロックウェル硬度（HR）は、ASTM D 785に準拠して、厚さ2mm×縦120mm×横130mmの角板を用いて測定した。

（3）アルミニウム（Al）との接着性

〔フィルムの作製〕プレス板上に、厚さ0.1mmのアルミシート、ポリエチレンテレフタレート（PET）シート、および中央を15cm×15cm角に切り取った厚さ100 $\mu$ mのアルミシートをこの順に敷き、この中央（切り抜かれた部分）に3.3gの試料（ポリマー）を置いた。次いで、PETシート、アルミ製の板、プレス板をこの順にさらに重ねる。

【0099】次いで、上記プレス板で挟まれた試料を200°Cのホットプレスの中に入れ、約7分間の予熱を行なった後、試料内の気泡を取り除くため、加圧（50kg/cm<sup>2</sup>-G）脱圧操作を数回繰り返す。次いで、最後に100kg/cm<sup>2</sup>-Gに昇圧し、2分間加圧加熱する。脱圧後プレス板をプレス機から取り出し、0°Cに圧着部が保た

れた別のプレス機に移し100kg/cm<sup>2</sup>-Gで4分間加圧冷却を行なった後、脱圧し、試料を取り出す。このようにして約150~170μmの均一な厚さのフィルムを得た。

〔対アルミニウム接着強度の測定〕上記で得られたフィルムを15cm×15cm角のアルミニウムシート(厚さ50μm)2枚で挟み、上記と同様のプレス条件でアルミニウムシートとビニル化合物変性オレフィン重合体とを貼り合わせた。得られた積層体から15mm幅で短冊状に切り出し、アルミニウムシートとビニル化合物変性オレフィン重合体との接着界面の剥離強度を測定した。

#### (4) 制振性

厚さ1mmの試験片を上記(3)のフィルム作製と同様にして、プレスにて作製し、周波数110Hz、昇温速度2℃/分の条件下に、固体粘弾性を測定し、23℃における損失正接(tanδ)の値を求めた。

#### (5) ヘイズ

上記(3)のフィルム作製と同様にして、プレスにて厚さ1mmのプレスシートを作製し、このプレスシートについて、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にてヘイズ[%]を測定した。

#### (6) JIS A 硬度

JIS A 硬度は、JIS K 7215に準拠して測定した。

【0100】また、実施例、比較例におけるオレフィン重合体の融点(T<sub>m</sub>)、極限粘度[η]およびM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、下記の方法ないし条件で測定した。

#### (1) 融点(T<sub>m</sub>)

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をT<sub>m</sub>とする。

【0101】示差走査熱量計(DSC)を用いて、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

#### (2) 極限粘度[η]

極限粘度[η]は、135℃デカリン中で測定した。

#### (3) M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>

M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

#### 【0102】

【実施例1】容積が1リットルのプラグフロー塔型反応槽(「新ポリマー製造プロセス」(工業調査会、佐伯康治/尾見信三著)185頁、図7.5(b)に記載の三井東圧化学タイプの塔型反応槽と同種の反応槽で10段に仕切られたC1/C0=0.955を示すもの。)を連続的重合装置として用いてスチレンとアクリロニトリルでグラフト変性したエチレン・1-ブテンランダム共重

合体を製造した。

【0103】すなわち、エチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2.1、極限粘度[η]=3dl/g)9.5重量部、スチレン13.5重量部およびトルエン70重量部を混合、溶解させた溶液Aを調製するとともに、トルエン2.5重量部に、1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.04重量部を溶解させた溶液Bを別に調製した。

【0104】次いで、溶液Aと溶液Bとアクリロニトリル4.5重量部とを別々にプラグフロー塔型反応槽に全体で400g/hになるように連続的に供給して、反応槽の縦方向の中央部分が100℃になるようにしてグラフト重合を行なった。

【0105】上記のようにして得られた重合溶液を、190℃で30分間10kPa abs.にて減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。このポリマーを用い、アルミニウムとの接着性、制振性、ヘイズおよびJIS A 硬度について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、アルミニウムに対する接着強度は2200g/15mmであり、23℃における損失正接(tanδ)の値は0.43であり、ヘイズは13%であり、JIS A 硬度は12.2であった。

【0106】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、窒素含量を測定した結果、窒素含量は1.3重量%であり、アクリロニトリル含量は4.9重量%であった。また、得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は13.7重量%であった。

【0107】また、上記と同様にして得られたメチルエチルケトン不溶部について、制振性、ヘイズおよびJIS A 硬度の試験を上記の方法で行なったところ、23℃における損失正接(tanδ)の値は0.44であり、ヘイズは10%であり、JIS A 硬度は11.7であった。

#### 【0108】

【実施例2】実施例1において使用した重合装置を用いて、エチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2.1、極限粘度[η]=3dl/g)10.5重量部、スチレン19重量部、トルエン69重量部を混合、溶解させた溶液Aを調製するとともに、トルエン1.5重量部に、1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.07重量部を溶解させた溶液Bを別に調製した。

【0109】次いで、溶液Aと溶液Bとを別々にプラグフロー塔型反応槽に全体で400g/hになるように連続的に供給して、反応槽の縦方向の中央部分が100℃

になるようにしてグラフト重合を行なった以外は、実施例1と同様して、目的物のポリマー、すなわちスチレングラフト変性エチレン・1-ブテンランダム共重合体を得た。

【0110】このポリマーを用い、アルミニウムとの接着性、制振性、ヘイズおよびJISA 硬度について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、アルミニウムに対する接着強度は1800g/15mmであり、23℃における損失正接 ( $\tan \delta$ ) の値は0.41であり、ヘイズは14%であり、JISA 硬度は11.2であった。

【0111】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は18.7重量%であった。

【0112】

【実施例3】実施例2において、エチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体の代わりに、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体（エチレン含量=75モル%、ビニルノルボルネン含量=0.4モル%、プロピレン含量=24.6モル%、 $M_w/M_n=2.8$ 、極限粘度 $[\eta]=1.9\text{dl/g}$ ）を用い、スチレンの代わりにアクリル酸27重量部を用いた以外は、実施例2と同様にして、目的物のポリマー、すなわちアクリル酸グラフト変性エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体を得た。

【0113】このポリマーを用い、アルミニウムとの接着性、制振性、ヘイズおよびJISA 硬度について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、アルミニウムに対する接着強度は3200g/15mmであり、23℃における損失正接 ( $\tan \delta$ ) の値は0.40であり、ヘイズは18%であり、JISA 硬度は11.2であった。

【0114】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、酸素含量を測定した結果、11.1重量%であり、アクリル酸含量は25.0重量%であった。

【0115】

【実施例4】実施例2において、エチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体の代わりに、低密度ポリエチレン（1-ヘキセン含量=4.6モル%、 $T_m=101^\circ\text{C}$ 、 $M_w/M_n=2.0$ 、極限粘度 $[\eta]=1.7\text{dl/g}$ ）を用い、スチレンの代わりにメチルメタクリレートを用いた以外は、実施例2と同様にして、目的物のポリマー、すなわちメチルメタクリレートグラフト変性低密度ポリエチレンを得た。

【0116】このポリマーを用い、アルミニウムとの接着性、ヘイズおよびJISA 硬度について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、アルミニウムに対する接着強度は1200g/15mmであり、ヘイズは20%であり、JISA 硬度は95であった。

【0117】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、酸素含量を測定した結果、5.3重量%であり、メチルメタクリレート含量は16.5重量%であった。

【0118】

【実施例5】実施例2において、エチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体の代わりにホモポリプロピレン（ $T_m=162.2^\circ\text{C}$ 、 $M_w/M_n=5.4$ 、極限粘度 $[\eta]=1.8\text{dl/g}$ ）を用い、トルエンの代わりにn-デカンを用い、反応槽の縦方向の中央部分の温度を100℃から140℃に変更した以外は、実施例2と同様にして、目的物のポリマー、すなわちスチレングラフト変性ホモポリプロピレンを得た。

【0119】このポリマーを用い、ロックウェル硬度（HR）およびアルミニウムとの接着性について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、ロックウェル硬度（HR）は110であり、アルミニウムに対する接着強度は800g/15mmであった。

【0120】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は17重量%であった。

【0121】

【比較例1】ペレット状のエチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体（極限粘度 $[\eta]=2.9\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=2.1$ ）100重量部に対して、イルガノックス1010（商品名；チバガイギー社製）0.1重量部、BHT（タケダ）〔商品名；武田薬品工業（株）製〕0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合した。この配合物に、アクリロニトリルモノマーを6重量部、スチレンモノマーを18重量部、パーヘキシン25B〔商品名；日本油脂（株）製、ラジカル開始剤〕1重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで40℃で20分間混合して吸収含浸させた。

【0122】次いで、得られた含浸ブレンド物を、スクリュウ径が30mmで、 $L/D=48$ である同方向型二軸押出機にフィードし、温度200℃で熔融混練し、ペレタイズした。

【0123】このペレット状のポリマー（スチレンとア

クリロニトリルでグラフト変性したエチレン・1-ブテンランダム共重合体)を用い、アルミニウムとの接着性、制振性、ヘイズおよびJIS A 硬度について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、アルミニウムに対する接着強度は1800g/15mmであり、23℃における損失正接(tanδ)の値は0.23であり、ヘイズは63%であり、JIS A 硬度は12.0であった。

【0124】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、窒素含量を測定した結果、窒素含量は1.1重量%であり、アクリロニトリル含量は4.1重量%であった。また、得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は15.7重量%であった。

【0125】

【比較例2】ペレット状のエチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(極限粘度 $[\eta]=2.9\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=2.1$ )100重量部に対して、イルガノックス1010(商品名;チバガイギー社製)0.1重量部、BHT(タケダ)〔商品名;武田薬品工業(株)製〕0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合した。この配合物に、スチレンモノマーを20重量部、パーヘキシン25B〔商品名;日本油脂(株)製、ラジカル開始剤〕1重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで40℃で20分間混合して吸収含浸させた。

【0126】次いで、得られた含浸ブレンド物を、スクリュウ径が30mmで、 $L/D=48$ である同方向型二軸押出機にフィードし、温度200℃で熔融混練し、ペレタイズした。

【0127】このペレット状のポリマー(スチレングラフト変性エチレン・1-ブテンランダム共重合体)を用い、アルミニウムとの接着性、制振性、ヘイズおよびJIS A 硬度について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、アルミニウムに対する接着強度は1400g/15mmであり、23℃における損失正接(tanδ)の値は0.15であり、ヘイズは67%であり、JIS A 硬度は11.5であった。

【0128】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は17.7重量%であった。

【0129】

【比較例3】ペレット状のエチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体(エチレン含量=75モル%、

ビニルノルボルネン含量=0.4モル%、プロピレン含量=24.6モル%、 $M_w/M_n=2.8$ 、極限粘度 $[\eta]=1.9\text{dl/g}$ )100重量部に対して、イルガノックス1010(商品名;チバガイギー社製)0.1重量部、BHT(タケダ)〔商品名;武田薬品工業(株)製〕0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合した。この配合物に、アクリル酸を20重量部、パーヘキシン25B〔商品名;日本油脂(株)製、ラジカル開始剤〕0.8重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで40℃で20分間混合して吸収含浸させた。

【0130】次いで、得られた含浸ブレンド物を、スクリュウ径が30mmで、 $L/D=48$ である同方向型二軸押出機にフィードし、温度200℃で熔融混練し、ペレタイズした。

【0131】このペレット状のポリマー(アクリル酸グラフト変性エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体)を用い、アルミニウムとの接着性、制振性、ヘイズおよびJIS A 硬度について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、アルミニウムに対する接着強度は2000g/15mmであり、23℃における損失正接(tanδ)の値は0.37であり、ヘイズは58%であり、JIS A 硬度は11.0であった。

【0132】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、酸素含量を測定した結果、酸素含量は10.4重量%であり、アクリル酸含量は23.4重量%であった。

【0133】

【比較例4】パウダー状の低密度ポリエチレン(1-ヘキセン含量=4.6モル%、 $T_m=101^\circ\text{C}$ 、 $M_w/M_n=2.0$ 、極限粘度 $[\eta]=1.7\text{dl/g}$ )100重量部に対して、イルガノックス1010(商品名;チバガイギー社製)0.1重量部、BHT(タケダ)〔商品名;武田薬品工業(株)製〕0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合した。この配合物に、メチルメタクリレートモノマーを20重量部、パーヘキシン25B〔商品名;日本油脂(株)製、ラジカル開始剤〕0.8重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで40℃で20分間混合して吸収含浸させた。

【0134】次いで、得られた含浸ブレンド物を、スクリュウ径が30mmで、 $L/D=48$ である同方向型二軸押出機にフィードし、温度200℃で熔融混練し、ペレタイズした。

【0135】このペレット状のポリマー(メチルメタクリレートグラフト変性低密度ポリエチレン)を用い、アルミニウムとの接着性、ヘイズおよびJIS A 硬度について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、



アルミニウムに対する接着強度は950g/15mmであり、ヘイズは72%であり、JIS A 硬度は94であった。

【0136】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、酸素含量を測定した結果、酸素含量は5.4重量%であり、メチルメタクリレート含量は16.9重量%であった。

【0137】

【比較例5】パウダー状のホモポリプロピレン ( $T_m = 162.2^\circ\text{C}$ 、 $M_w/M_n = 5.4$ 、極限粘度  $[\eta] = 1.8\text{dl/g}$ ) 100重量部に対して、イルガノックス1010 (商品名; チバガイギー社製) 0.1重量部、BHT (タケダ) [商品名; 武田薬品工業 (株) 製] 0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合した。この配合物に、スチレンモノマーを30重量部、パーヘキシン25B [商品名; 日本油脂 (株) 製、ラジカル開始剤] 1重量部を添加し、ヘンシェルミ

キサーで40℃で20分間混合して吸収含浸させた。

【0138】次いで、得られた含浸ブレンダー物を、スクリーン径が30mmで、 $L/D = 48$ である同方向型二軸押出機にフィードし、温度200℃で熔融混練し、ペレタイズした。

【0139】このペレット状のポリマー (スチレングラフト変性ホモポリプロピレン) を用い、アイゾット衝撃強度 (IZ)、ロックウェル硬度 (HR) およびアルミニウムとの接着性について、上記方法に従って試験を行った。その結果、アイゾット衝撃強度 (IZ) は20J/mであり、ロックウェル硬度 (HR) は107であり、アルミニウムに対する接着強度は750g/15mmであった。

【0140】上記のようにして得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は18.9重量%であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 2/18  
4/642

識別記号

FI

C08F 2/18  
4/642

(参考)

(72) 発明者 藤 堂 昭

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 扇 澤 雅 明

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 杉 本 隆 一

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J011 BA04 BB01 BB04 BB13 BB18

DA02 DA03 DB15 DB17 JB04

JB09 JB12 JB25

4J026 AA12 AA13 AA14 AA68 AA72

AC02 AC34 AC36 BA05 BA06

BA25 BA27 BA31 BA32 BA35

DA02 DA17 DB02 DB03 DB09

DB15 DB23 DB38 GA06

4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A

AC10A AC28A AC45A AC49A

BA00A BA01B BA02B BA03B

BB00A BB01B BB02B BC12B

BC13B BC15B BC16B BC17B

BC18B BC24B BC25B EB02

EB03 FA02 GA04 GA06 GA19

GA23